

PA 1148914

PCT/JP 2004/008546

11. 6. 2004

REC'D 001 JUL 2004

WIPO

PCT

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

April 02, 2004

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

PCT

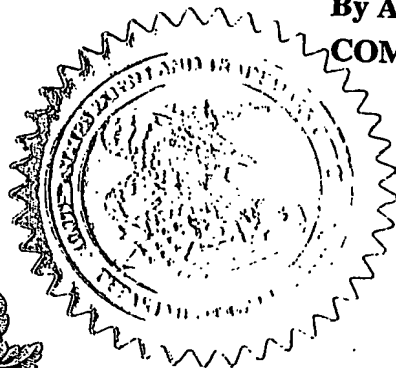
THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/479,836

FILING DATE: June 20, 2003

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



P. R. Grant

P. R. GRANT
Certifying Officer

60479836 062003

PTO/SB/16 (10-01) (modified)

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

16179 U.S. PTO
06/20/03

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)
Katsuhiko KAMIMURA		Yokohama JAPAN
Tomiharu YAMADA		Yokohama JAPAN

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)
METHOD FOR PRODUCING PARTICULATE ALUMINA AND COMPOSITION CONTAINING PARTICULATE ALUMINA

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE



23373

PATENT TRADEMARK OFFICE

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification (Japanese Lang.) Number of Pages 15 ☐ CD(s), Number _____
- ☒ Drawing(s) Number of Sheets 1 ☐ Other (specify) _____
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: _____

Respectfully submitted,

SIGNATURE Sheldon I. Landsman

TYPED or PRINTED NAME Sheldon I. Landsman

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DATE June 20, 2003

REGISTRATION NO. 25,430

DOCKET NO. P76153

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

特許庁 特許第 479836 号 2003

2003-167778

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルミナ粒の製造方法及びアルミナ粒を含む組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、丸み状（丸みのある形状）のアルミナ粒の製造方法に関し、さらに詳しくは電子部品の封止材料、充填剤、仕上げラッピング材、又は耐火物、ガラス、セラミックスおよびそれらを含む複合材における骨材等に有用な、アルミナ粒の製造方法及び樹脂組成物等に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、マルチメディアに代表される高度情報通信の実現に向け、これらの装置に使用される電子部品に対し、高速化・高周波化やモジュール化の対応が要求されており、誘電率を低下させるなど電気的特性の改善などが重要な開発課題となっている。また、その電子部品の高集積化、高密度化に伴って、チップ当りの電力消費量も増大の一途にあり、発生した熱を効率良く放熱し、電子部品素子の温度上昇を少なくすることも重要な開発課題になっている。そして、半導体の絶縁封止材料や、部品を実装する基板材料、放熱スパーサーなどの充填剤として、熱伝導性の優れたアルミナ、特にコランダム（ α -アルミナ）が注目され、さまざまな分野で使用されている。

【0003】

このようなコランダム粒子としては、電融アルミナ、焼結アルミナなどの粉砕品に、水酸化アルミニウムを単独で、または結晶促進剤として公知の他の薬剤を併用して添加し、焼成することでカッティングエッジを有しない、形状が球状化した平均粒子径 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ のコランダム粒子が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

また、そのなかで平均径が $5 \mu\text{m}$ 以下の場合、水酸化アルミニウムに結晶成長剤を添加する公知の方法で丸味のある粒子形状のものが得られるとしている。

さらに、水酸化アルミニウムを焼成する際に 700°C 以下にて十分に脱水熱分解した後に昇温して、 α 化率 90% 以上の中間焼成物とし、フッ素硬化剤の存在下で焼成することで球状アルミナが得られることが開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

しかしながら、これらのコランダム粒子を充填材として適用する場合、特に $10 \mu\text{m}$ 以下では粘度が高くなり充填が容易ではなく、多量に充填することが難し

い。また、粒度分布がブロードなために均一な粒度の分布を必要とする組成物の充填材としては適さない。

【0004】

一方、バイヤー法のアルミナを高温プラズマや酸素水素炎中に噴射し、熔融させながら急冷することにより結晶粒が丸み化する、いわゆる溶射法が知られているが、この場合は、熱原単位が大きく、経済的でないばかりか、得られるアルミナは α -アルミナが主成分ながら、 δ -アルミナなどを副生物として含み、熱伝導率が小さくなるため好ましくない。

また、コランダム粒子としては電融アルミナや焼結アルミナの粉碎品が知られているが、いずれも鋭いカッティングエッジを持つ不定形状の粒子であり、ゴム・プラスチックに充填する際、混練機、成形金型等の磨耗が大きく好ましくない。

【0005】

【特許文献1】

特開平5-294613号公報

【特許文献2】

特開平5-43224号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ゴム、プラスチックなどの樹脂やガラスなどの充填材として用いられる丸み状で流動性の優れたアルミナ粒を製造し、それを用いた高熱伝導性ゴム組成物、高熱伝導性プラスチック組成物、セラミックス組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記の好ましい性質を有するアルミナ粒を開発すべく鋭意研究した結果、特定の組成物を用い焼成を行い解砕することによって、丸み状で流動性に優れた低粘度を有するアルミナ粒が得られ、ゴムやプラスチックやセラミックスなどへの充填性が良いことを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明の要旨は以下に関する。

- (1) アルミナ、アルミナ水和物、塩化アンモニウム及び塩化アンモニウム以外のハロゲン化合物を含む組成物を、1,000～1,600℃の範囲内で加熱処理し、次いで解砕することを特徴とするアルミナ粒の製造方法。
- (2) 塩化アンモニウム以外のハロゲン化合物が、フッ素化合物または硼フッ素化合物であることを特徴とする上記(1)に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (3) フッ素化合物が、 AlF_3 、 NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 及び Na_3AlF_6 からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(2)に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (4) アルミナ、アルミナ水和物、塩化アンモニウム及び硼素化合物を含む組成物を、1,000～1,600℃の範囲内で加熱処理し、次いで解砕することを特徴とするアルミナ粒の製造方法。
- (5) アルミナ、アルミナ水和物、塩化アンモニウム、塩化アンモニウム以外のハロゲン化合物及び硼素化合物を含む組成物を、1,000～1,600℃の範囲内で加熱処理し、次いで解砕することを特徴とするアルミナ粒の製造方法。
- (6) 硼素化合物が、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $mNa_2O \cdot nB_2O_3$ (m , n は1以上の整数、以下同じ) 及び硼フッ素化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(4)または(5)に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (7) アルミナ粒の形状が、カッティングエッジのない丸み状であることを特徴とする上記(1)～(6)の何れか1項に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (8) 組成物を加熱処理する前に、あらかじめ組成物を造粒することを特徴とする上記(1)～(7)の何れか1項に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (9) アルミナ水和物が、水酸化アルミニウム、アルミナゲル及びアルミニウム化合物の部分水和物なる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(8)の何れか1項に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (10) アルミナ粒の平均粒子径が $10\mu m$ 以下であることを特徴とする上記(1)～(9)の何れか1項に記載のアルミナ粒の製造方法。

[0009]

- (11) アルミナ粒の平均粒子径が $0.3 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする上記(10)に記載のアルミナ粒の製造方法。
- (12) 上記(1)～(11)の何れか1項に記載の製造方法で製造されたアルミナ粒と高分子化合物とを含む樹脂組成物。
- (13) 高分子化合物が、脂肪族系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記(12)に記載の樹脂組成物。
- (14) アルミナ粒の含有量が70質量%以上であることを特徴とする上記(12)または(13)に記載の樹脂組成物。
- (15) アルミナ粒が表面処理剤により被覆されていることを特徴とする上記(12)～(14)の何れか1項に記載の樹脂組成物。
- (16) 表面処理剤がシランカップリング剤であることを特徴とする上記(15)に記載の樹脂組成物。
- (17) 表面処理剤がアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基の何れか1つ以上の基を有する化合物であることを特徴とする上記(15)に記載の樹脂組成物。
- (18) 表面処理剤が、変性シリコーンオイルであることを特徴とする上記(15)に記載の樹脂組成物。
- (19) 表面処理剤による被覆量が、アルミナ粒に対して $0.05 \text{ 質量}\% \sim 5 \text{ 質量}\%$ の範囲内であることを特徴とする上記(15)～(18)の何れか1項に記載の樹脂組成物。
- (20) 上記(1)～(11)の何れか1項に記載の製造方法で製造されたアルミナ粒を含むセラミックス組成物。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明において出発原料として用いられるアルミナは公知の製造方法で製造される仮焼アルミナの粉碎品であるが、粒度は従来丸みのある形状のアルミナ粒を得ることが難しかった平均粒子径で $0.3 \mu\text{m}$ 乃至 $8 \mu\text{m}$ の範囲にある場合、好

ましくは $1\mu\text{m}$ 乃至 $7\mu\text{m}$ の範囲にある場合に本発明は有用である。

また、出発原料であるアルミナの丸み化を促進するために、予めアルミナ水和物（丸み化促進剤）をアルミナに混合して加熱処理する。

アルミナ水和物としては、ギブサイト、バイヤライト、ペーマイト、ダイアスポアなどの水酸化アルミニウム、アルミナゲル、擬ペーマイトなどの非晶質の水酸化アルミニウム、さらには部分的に表面が水和された酸化アルミニウム（アルミナ）などのアルミニウム化合物の部分水和物なども使用されるが、特に水酸化アルミニウムやアルミナゲルあるいは熱反応性の良い微粒アルミナが好ましい。

【0011】

経済的観点からは、バイヤー法水酸化アルミニウム（ギブサイト）が好ましく、その平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下のものが最適である。

本発明者らの観察によると、前記丸み化促進剤は、後述する他の薬剤（添加剤）と相乗的にアルミナに作用し、不規則なカッティングエッジに選択的に反応しアルミナを丸み化するとともに、熱処理物の集塊の凝集力が弱く容易に一次粒子に解砕できる特徴が認められた。

かかる丸み化促進剤の最適添加量は、アルミナの粉碎品の粒度などにより異なるが、水酸化アルミニウムを添加する場合は、アルミナ換算でアルミナに対して、 $5\sim 300$ 質量%の範囲内が好ましく、 $80\sim 180$ 質量%の範囲内が最適である。 5 質量%以下では出発原料のアルミナのカッティングエッジが残り集塊の凝集力が強くなる。また、 300 質量%を超えると、過剰の水酸化アルミニウムが遊離した微粒のアルミナとして製品中に混入するために好ましくない。

【0012】

さらに添加する薬剤としては、塩化アンモニウムに加え、塩化アンモニウム以外のアルミナの結晶成長促進剤として公知のハロゲン化合物および／または硼素化合物が用いられる。塩化アンモニウム以外のハロゲン化物としては AlF_3 、 NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 、 Na_3AlF_6 などのフッ素化合物や硼フッ化アンモニウム、硼フッ化カリウム、硼フッ化ナトリウムなどの硼フッ素化合物が用いられる。硼素化合物としては B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ などが用いら

れる。特にフッ素化合物と硼素化合物の併用が好ましい。

薬剤の添加量は、原料であるアルミナの純度や加熱温度、炉内の滞留時間、加熱炉の種類により異なり制限できるものではないが、例えば効果的な添加濃度は、全アルミナ分に対して、塩化アンモニウムは2～8質量%の範囲内で、好ましくは4～6質量%の範囲内である。塩化アンモニウムは丸み化促進をより効果的にかつ均一に反応させる作用をするものであり、この量が2質量%未満では丸み化促進の効果が少なくなり、8質量%を越えると添加量を増やしたことによる効果が見られず、均一性も失われてくる。また、フッ素化合物と硼素化合物等の塩化アンモニウム以外の結晶成長促進剤の添加量（併用の場合は合計量）は全アルミナ分に対して、1～7質量%の範囲内で、好ましくは3～5質量%の範囲内である。フッ素化合物等の結晶成長促進剤が1質量%未満では結晶化促進に対する効果が見られず、7質量%を越えると結晶化促進が局所的に増大されバラツキが大きくなる。

これらアルミナ、アルミナ水和物、塩化アンモニウム、結晶成長促進剤を含む組成物を混合後、加熱する。なおこの際、混合物を造粒した後加熱するのが反応を高める上で好ましい。

【0013】

次に混合方法については、各々の成分が均一に混合できればよく、特に限定されるものではなく、粉体混合法として一般的な方法が利用できる。前記方法として、例えば、ロッキングブレンダー、ナウターミキサー、リボンミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサーなどの混合装置が挙げられるが、それ以外にもボールミル、振動ミルなどの粉碎機を使用してもよい。

次に混合組成物を加熱処理する加熱炉の種類としては、単窯、トンネル窯、ロータリーキルンのような公知の炉でよく、加熱温度は最終生成物が α アルミナとなる温度であれば特に限定されるものではない。通常は1000℃以上で好ましい処理温度範囲は1350℃以上1600℃以下でありさらに好ましくは1400℃以上1550℃以下である。1600℃を越える温度になると、水酸化アルミニウムの共存下でも、集塊の凝集力が強くなり、一次粒子への解砕が容易に進まなくなる。

【0014】

加熱炉の滞留時間は加熱温度によって異なるが、30分以上、好ましくは1時間以上乃至3時間程度の滞留時間が必要である。

かかる方法により、製造されたアルミナ粒子は、二次凝集粒の形態をとることが多いため、公知の粉碎手段、例えばボールミル、振動ミル、ジェットミルなどにより、短時間の解砕を経て所望の粒度分布の丸み状アルミナ粒、好ましくは平均粒子径（一次粒子）が $10\mu\text{m}$ 以下のアルミナ粒、さらに好ましくは $0.3\sim 8\mu\text{m}$ のアルミナ粒が得られる。

また、上記の製法においてウラン・トリウムなどの放射性元素の少ないアルミナや水酸化アルミニウムなどを用いることにより、低 α 線放射量の丸み状アルミナ粒子を製造することができる。 α 線放射量の少ない（ $0.01\text{c}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ ）丸み状アルミナは高集積度ICなどの樹脂封止フィルターとして用いる場合、 α 線によるメモリー素子の誤操作（ソフトウェアなど）を防止する目的のために有用である。

【0015】

本発明のアルミナ粒は、好ましくはオイルやゴムやプラスチック等の高分子化合物に充填され、高熱伝導性グリース組成物、高熱伝導性ゴム組成物や高熱伝導性プラスチック組成物として好適に利用できる。特にアルミナ粒の含有量を70質量%以上とするのが好ましい。

本発明の組成物を構成する高分子化合物は公知の高分子化合物を適用できるが、好ましい例としては、脂肪族系樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。

これらの樹脂は、低分子量体でもあるいは高分子量体でもよい。あるいはオイル状でもゴム状、硬化物でもよい。使用する用途、環境によって任意に選択することができる。

【0016】

樹脂としては、炭化水素系樹脂（例えば、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、

ポリ（エチレンープロピレン）、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリ（イソブレンーブチレン）、ポリブタジエン、ポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ブタジエンーアクリロニトリル）、ポリクロロプレン、塩素化ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、オレフィン樹脂、石油樹脂、スチロール樹脂、ABS樹脂、クマロン・インデン樹脂、テルペン樹脂、ロジン樹脂、ジエン樹脂等）、（メタ）アクリル樹脂（例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノマーを単独で重合した樹脂、あるいは複数のモノマーを共重合した樹脂、ポリアクリロニトリル及び共重合体、ポリシアノアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸塩など）、酢酸ビニルおよびビニルアルコール系樹脂（例えば、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルエーテルなど）、

【0017】

含ハロゲン系樹脂（例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素系樹脂など）、含窒素ビニル樹脂（例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾールなど）、ジエン系重合物（例えば、ブタジエン系合成ゴム、クロロプレン系合成ゴム、イソブレン系合成ゴムなど）、ポリエーテル類（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドリンゴム、ペントン樹脂など）、ポリエチレンイミン類樹脂、フェノール系樹脂（例えば、フェノール・ホルマリン樹脂、クレゾール・ホルマリン樹脂、変性フェノール樹脂、フェノール・フルフラール樹脂、レゾルシン樹脂など）、アミノ樹脂（例えば、ユリア樹脂および変性ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、アニリン樹脂、スルホンアミド樹脂など）、芳香族炭化水素系樹脂（例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂、トルエン・ホルマリン樹脂など）、ケトン樹脂（例えば、シクロヘキサノン樹脂、メチルエチルケトン樹脂など）、飽和アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂（例えば、無水マレイン酸ーエチレングリコール重縮合物、無水マレイン酸ー無水フタル酸ーエチレングリコール重縮合物等）、アリルフタレート樹脂（例えば、不飽和ポリエステル樹脂

脂をジアリルフタレートで架橋した樹脂など)、ビニルエステル樹脂(例えば、末端に高反応性アクリル二重結合を持ち、主鎖がビスフェノールA系エーテル結合を有する一次ポリマーをスチレン、アクリルエステルなどで架橋した樹脂)、アリルエステル樹脂、ポリカーボネート、ポリリン酸エステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂(例えば、ポリジメチルシロキサンなどのシリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン樹脂、分子内にヒドロシロキサン、ヒドロキシシロキサン、アルコキシシロキサン、ビニルシロキサン構造を有し、触媒や熱によって硬化する反応性シリコーン樹脂など)、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンゴム、エポキシ樹脂(例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロルヒドリンの縮合物、ポリグリコール類とエピクロルヒドリンの縮合物等を用いたものなど)、フェノキシ型樹脂あるいはこれらの変性体等が挙げられる。これらは単独、あるいは複数で用いることができる。

【0018】

これら高分子体は、低分子量でもあるいは高分子量でもよい。あるいはオイル状でもゴム状、硬化物でもよい。使用する用途、環境によって任意に選択することができる。

この中で特に、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂を用いるのが好ましい。

更に高分子体がオイル状物質であることも好ましい。アルミナ粒とオイルを混合したグリースは、発熱体と放熱対の凹凸に追従するとともに、その間隔を狭めることができ、放熱効果をより高めることができる。

使用できるオイルについては特に限定はなく、公知のものが使用でき、例えばシリコーンオイル、石油系オイル、合成系オイル、フッ素系オイルなどが挙げられる。

本発明のアルミナ粒はガラスなどのセラミックス原料と混合し組成物とすることができ、必要により成形、焼成等することもできる。

【0019】

本発明のアルミナ粒はその表面を表面処理剤で被覆することが好ましい。表面

処理剤としてはシランカップリング剤、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基の何れか1つ以上の基を有する化合物または変性シリコーンオイルなどが用いられる。

表面を処理したアルミナ粒を樹脂と混練すると、表面処理をしていないアルミナ粒を樹脂と混練するのに比較して、組成物中のアルミナ粒の含有量を増やすことができる。また組成物中のアルミナ粒の含有量を増やした場合でも比較的混練物の粘度が上昇せず、組成物の柔軟性が失われにくくなり、組成物の耐機械特性などが向上する。

【0020】

シランカップリング剤としては、ケイ素原子にハロゲン原子やアルコキシ基などの加水分解性の置換基を有していればよく、公知の化合物を使用できる。例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等を用いるのが好ましい。これらのシランカップリング剤は、単独で、あるいは複数で使用できる。

【0021】

アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基のうち1つ以上の基を有する化合物としては、これらの基の作用によりアルミナ粒表面に吸着あるいは反応しやすい化合物が好ましく、公知の化合物を使用できる。

例えば、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシドデカン、n-ヘキシルアミン、n-ドデシルアミン、p-n-ヘキシルアニリン、n-ヘキシルカルボン酸、n-ドデシルカルボン酸、p-n-ヘキシル安息香酸などが好ましい。

【0022】

また変性シリコーンオイルとしては、KF-105、KF-101、KF-1

02、X-22-173DX、KF-393、KF-864、KF-8012、KF-857、X-22-3667、X-22-162A、X-22-3701E（以上信越化学工業製）、TSF4700、TSF4701、TSF4702、TSF4703、TSF4730*、TSF4770、TSE307.0（以上GE東芝シリコン社製）、SF8417、BY16-828、BY16-849、BY16-892、BY16-853、BY16-837、SF8411、BY16-875、BY16-855、SF8421、SF8418、BY16-874（以上東レ・ダウコーニング・シリコン社製）などが好ましく、これらは単独、あるいは複数で用いることができる。

【0023】

アルミナ粒へこれらの化合物を被覆する方法としては特に限定はなく、公知の方法を使用できる。例えば、乾式処理法、湿式処理法等が挙げられる。

アルミナ粒へのシランカップリング剤等の被覆量は、アルミナ粒に対して0.05質量%～5質量%の範囲内が好ましい。0.05質量%より低いと被覆効果が得にくく、5質量%より被覆量が高いと未反応のシランカップリング剤等の含有量が多くなり不純物として残る等のデメリットが生じる。

本発明の組成物は、シート状またはグリース状とすることにより、電子部品や半導体装置の発熱する部分と放熱部品や放熱板などの間に挟むことにより効率的に発生した熱を放出し、電子部品や半導体装置の熱劣化などを低減し、故障を減らしたり、寿命を延ばすことができる。具体的な電子部品あるいは半導体装置としては、特に限定はないが、コンピュータのCPU（中央演算素子）、PDP（プラズマディスプレイ）、二次電池あるいはその周辺機器（ハイブリッド電気自動車などにおいて二次電池と放熱体の間に熱伝導性組成物を設け温度制御を行ない電池特性を安定化させる装置）、同じく電動機の放熱器、ペルチェ素子、インバー、（ハイ）パワートランジスタなどが挙げられる。また、ガラスフリットなどに充填されセラミックス基板（LTCC：低温焼結基板）などの強度向上を目的として利用される。

【0024】

以下、実施例・比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ

らの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

市販のアルミナ（昭和電工（株）製平均粒子径 $3.08\mu\text{m}$ ）100質量部に対して、水酸化アルミニウム（昭和電工（株）製平均粒子径 $1.1\mu\text{m}$ ）200質量部、塩化アンモニウムを5質量部、無水フッ化アルミニウムおよび硼酸をそれぞれ2質量部添加し、混合し、焼成容器に入れ、トンネルキルン炉内にて最高 1500°C 、滞留時間3時間で加熱処理した。加熱処理後、焼成容器から取り出し、気流式粉碎機で解砕した。解砕物は、ヘキサメタリン酸ソーダを分散剤として使用して日機装（株）製のレーザー回折粒度分布測定装置マイクロトラックHRA粒度分析計で、粒度分布を測定した。粒度分布を図1に示す。またアルミナ粒の形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で確認した。SEM写真を図2に示す。

ゴム、プラスチックへの充填性を評価するためにシリコーンオイル（GE東芝シリコーン（株）製TSE3070（A）とTSE3070（B）を1：1配合で100質量部に対して、解砕して得られた解砕物を400質量部配合し、混合後遠心脱泡混合機で 75.0rpm で5分間混合し、得られた組成物の 25°C における粘性をブルックフィールド型粘度計でシリコーン粘度として測定した。

また、エポキシ樹脂を100質量部に対して、解砕して得られたアルミナ解砕物を250部配合し、ケミスターラーの回転を高速3で2分間混合し、 25°C で2時間放置後にブルックフィールド型粘度計でエポキシ粘度として測定した。評価結果を表1に示す。

【0025】

【実施例2】

アルミナ原料として市販の仮焼アルミナ（昭和電工（株）製平均粒子径 $1.48\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で評価を行った。

【実施例3】

アルミナ原料として市販の仮焼アルミナ（昭和電工（株）製平均粒子 $5.24\mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で評価を行った。

【実施例4】

アルミナ原料として実施例1と同じものを用い、これに塩化アンモニウムとフ

フッ化アルミニウムを表1に示す割合で添加した以外は実施例1と同様にして評価を行った。

【実施例5】

実施例4のフッ化アルミニウムを硼酸に代えた以外は実施例4と同様にして評価を行った。

【比較例1】

塩化アンモニウムを添加せずに、実施例1と同様の方法で実施した。

【比較例2】

フッ化アルミニウムと硼酸を添加せずに実施例1と同様の方法で実施した。

【比較例3】

水酸化アルミニウムを添加せずに実施例1と同様の方法で実施した。

【0026】

【表1】

【0027】

【発明の効果】

本発明の製造方法により、丸み状の $10\mu\text{m}$ 以下のアルミナ粒子を安価に工業的に生産することが可能となり、本製造法で製造された丸み状アルミナ粒子は、優れた流動性を示しゴム、プラスチックなどの樹脂に充填され、粘度が低減し、高充填が可能となることから、高い熱伝導率を持つコンパウンドが期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1により得られたアルミナ粒の累積度数分布図である。

【図2】

実施例1により得られたアルミナ粒の走査型電子顕微鏡写真である。

【表1】

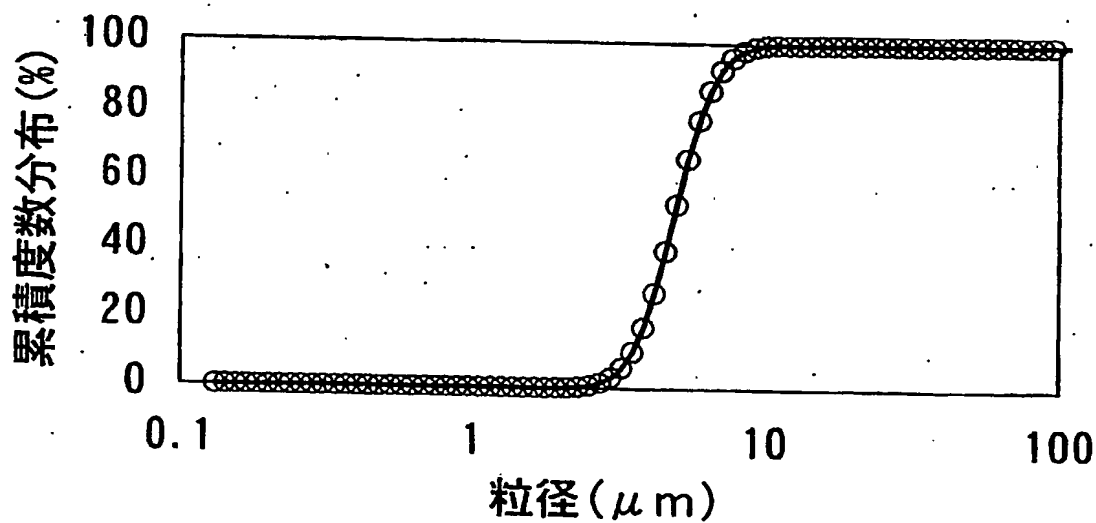
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
アルミナ	質量部					100			
	μm	3.08	1.48	5.24	3.08	3.08	3.08	3.08	3.08
水酸化アルミニウム	質量部					200			
	μm					1.1			
塩化アンモニウム	質量部	5	5	5	5	5		5	5
	質量部	2	2	2	4	—	2	—	2
	質量部	2	2	2	—	3	2	—	2
焼成・解砕品									
平均粒子径	μm	5.6	3.8	7.4	6.4	4.9	4.7	2.7	3.1
エポキシ粘度	P	3,350	6,250	3,800	3,400	4,020	8,750	18,250	14,500
	P	3,360	5,160	3,720	3,440	4,130	8,550	16,950	13,550
粒子の形状		丸み状粒子	丸み状粒子	丸み状粒子	丸み状粒子	丸み状粒子	一部カッティング粒子を有する不定形粒子	凝集粒子が存在し丸み状を有しない粒子	カッティングエッジを有する不定形粒子

【書類名】

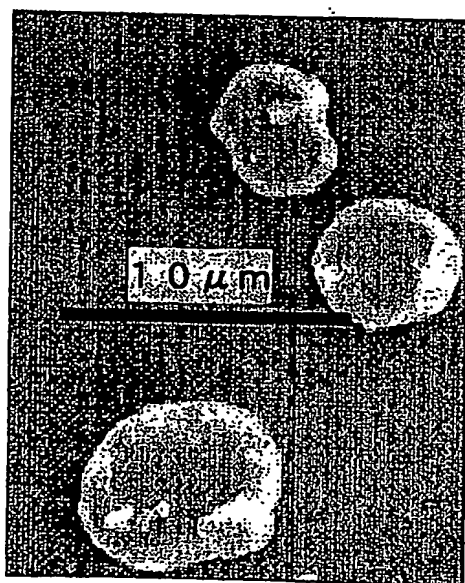
図面

【図 1】

粒度分布



【図 2】



60479836, 062003

United States Patent & Trademark Office
Office of Initial Patent Examination

Application ¹⁶⁴²⁴ ~~not~~ suitable for publication
60/479836
06/20/03

SN

Mail Date

- ☒ Non-English Specification
- ☐ Specification contains drawing(s) on page(s) _____ or table(s) _____
- ☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Claims not on separate page(s)
- ☐ Abstract not on separate page(s)
- ☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2" x 11"
- ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Improper margins
- ☐ Specification page(s) _____ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) _____ ☐ Claim(s)
- ☐ Not reproducible
- | <u>Reason</u> | <u>Section</u> |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Paper too thin | <input type="checkbox"/> Specification page(s) _____ |
| <input type="checkbox"/> Glossy pages | <input type="checkbox"/> Drawing page(s) _____ |
| <input type="checkbox"/> Non-white background | <input type="checkbox"/> Abstract |
| | <input type="checkbox"/> Claim(s) |
- ☐ Drawing objection(s)
- ☐ Missing lead lines, drawing(s) _____
- ☐ Line quality is too light, drawing(s) _____
- ☐ More than 1 drawing and not-numbered correctly
- ☐ Non-English text, drawing(s) _____
- ☐ Excessive text, drawing(s) _____
- ☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) _____